



(19) Eur pâisches Patentamt
Eur pean Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 320 766
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88120410.1

(51) Int. Cl.4: C10M 145/08 , C08L 31/04 ,
C08L 23/08 , C08L 23/18 ,
C08L 33/24 , // (C08L31/04,
23:08,23:18,33:24),(C08L23/08,
31:04,23:18,33:24)

(22) Anmeldetag: 07.12.88

(30) Priorität: 16.12.87 DE 3742630

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.06.89 Patentblatt 89/25

(64) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Wirtz, Herbert, Dr.
Rossertstrasse 31
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)
Erfinder: Feustel, Michael, Dr.
Freiherr-vom-Stein-Strasse 35
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)
Erfinder: Balzer, Julianne
Im Trutz 51
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

(54) Polymermischungen für die Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralöldestillaten in der Kälte.

(57) Polymermischungen aus einem Copolymer (A₁) aus 10-60 Gew.-% Vinylacetat und 40 -90 Gew.-% Ethylen oder einem Copolymer (A₂) aus 15 - 50 Gew.-% Vinylacetat, 0,5 - 20 Gew.-% C₆-C₂₄- α -Olefin und 30 - 70 Gew.-% Ethylen und einem Copolymer (B) aus 10 - 90 Gew.-% C₆-C₂₄- α -Olefin und 10 - 90 % N-C₆-C₁₂-Alkylmaleinsäureimid, wobei das Mischungsverhältnis der Copolymeren (A₁) oder (A₂) zu (B) 100:1 bis 1:1 beträgt. Diese Polymermischungen werden eingesetzt als Fließverbesserer bei Mineralöldestillaten.

EP 0 320 766 A2

Polymermischungen für die Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralöldestillaten in der Kälte

Mineralöldestillate wie Diesalkraftstoff oder Heizöl enthalten je nach Provenienz des Basisrohöls und in Abhängigkeit von der Verarbeitungsweise in der Raffinerie unterschiedliche Mengen langkettiger n-Paraffine. Wie schon lange bekannt, wird das Fließverhalten derartiger Erdölprodukte unter Kälteinwirkung hauptsächlich durch diesen Gehalt an n-Paraffinen beeinflußt. Solche n-Paraffine kristallisieren bei Unterschreitung der Sättigungstemperatur im orthorhombischen Kristallgitter in Form von dünnen trapez- bzw. rautenförmigen Plättchen sowie dünnen Nadeln aus. Diese Kristallmodifikationen neigen weiterhin zum ineinanderwachsen und Agglomeration, wobei es zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes kommt. Der Kristallisierung der n-Paraffine geht eine Abnahme der Fließfähigkeit und Zunahme der Viskosität parallel. Als Folge davon können bei Dieselmotoren und Feuerungsanlagen Verstopfungen der Filter auftreten, die eine sichere Dosierung des Brennstoffes beeinträchtigen und im schlimmsten Fall die Kraftstoffzufuhr gänzlich unterbinden.

Durch die Verwendung sogenannter Fließverbesserer kann in den meisten Fällen dem geschilderten Problem der Filterverlegung durch n-Paraffine begegnet werden. Die gebildeten n-Paraffine/Fließverbesserer Addukte ermöglichen auch bei tiefen Temperaturen den reibungsfreien Betrieb von Dieselmotoren und Brennstoffanlagen. Als derartige Additive oder Fließverbesserer werden hauptsächlich Copolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat (EVA-Copolymeren) in verschiedenen Variationen zur Verbesserung der Kältestabilität von Diesalkraftstoffen und Heizöl eingesetzt.

In zunehmendem Umfang tauchen nun aber auch solche Mitteldestillatschnitte auf, bei denen diese Standard-Additive versagen. Zu dieser Kategorie zählen u.a. Mitteldestillate mit hohem Siedende (S.E. > 380 °C). Der Cloud Point (CP) solcher Öle liegt nicht selten deutlich oberhalb CP: ± 0 °C.

Dies Auswertung der Patentliteratur zeigt, daß durch Zusätze zu den bereits erwähnten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren versucht wird, die Wirksamkeit zu steigern, um auch solcher kritischen Öle Herr zu werden.

So werden z.B. Mischungen aus EVA-Copolymeren mit unterschiedlicher Molmasse und unterschiedlichem Vinylacetatgehalt beschrieben (DT-OS 2 206 719). Bekannt sind ferner Zusätze polymerer Stoffe anderer Zusammensetzung wie Polyacrylate (US 4 058 371, DT-OS 2 613 316), Ethylen- α -Olefin-Copolymeren (BE-Pat. 749 254) und Ester von Stearylalkoholen (FR. Pat. 2 115 718). Ebenfalls bekannt ist die Verwendung von Umsetzungsprodukten aus α -Olefinen, Acrylsäureestern und Maleinsäurederivaten mit Aminen.

Die inhibierende Wirkung dieser Produkte ist jedoch nicht ausreichend, so daß es insbesondere bei niedrigen Temperaturen zur Ausfällung von Paraffinen kommt. Nachteilig ist außerdem, daß die Anwendbarkeit bestimmter bekannter Additive nur auf bestimmte Mitteldestillate beschränkt ist.

Es wurde nun gefunden, daß durch die im folgenden beschriebenen Polymermischungen eine deutliche Verbesserung des Kaltfließverhaltens bei Mitteldestillaten erreicht werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind Polymermischungen aus einem Copolymer (A_1) aus 10-60 Gew.-% Vinylacetat und 40-90 Gew.-% Ethylen oder einem Copolymer (A_2) aus 15-50 Gew.-% Vinylacetat, 0,5-20 Gew.-% C₆-C₂₄- α -Olefin und 30 -70 Gew.-% Ethylen und einem Copolymer (B) aus 10-90 Gew.-% C₆-C₂₄- α -Olefin und 10-90 % N-C₆-C₂₂-Alkylmaleinsäureimid, wobei das Mischungsverhältnis der Copolymeren (A_1) oder (A_2) zu (B) 100:1 bis 1:1 beträgt.

Die unter A_1 und A_2 genannten Copolymeren werden über eine Hochdrucksynthese (Reaktionsdruck: 100-200 MPa; Reaktionstemperatur: 120-280 °C) in einer Massenpolymerisation nach an sich bekannten Verfahren erhalten. Als Polymer (A_1) sind solche bevorzugt, die 15-40 Gew.-% Vinylacetat und dementsprechend 60-85 Gew.-% Ethylen enthalten. Das Polymer (A_2) enthält bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% Vinylacetat und 2 bis 5 Gew.-% α -Olefin. Polymere dieser Art sind teilweise in der DE-PS 21 02 469 beschrieben und werden nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt.

Die Copolymeren (B) enthalten vorzugsweise 50 Gew.-% des α -Olefins und 50 Gew.-% des N-Alkylmaleinsäureimids. Die α -Olefine enthalten bevorzugt 8-18 C-Atome, die Alkylgruppe in den N-Alkylmaleinsäureimiden enthält bevorzugt 12-22 C-Atome. Die unter (B) genannten Copolymeren erhält man durch Lösungspolymerisation von N-Alkylmaleinimid und α -Olefinen bei 120 °C mit typischen Radikalstartern wie tert-Butylperbenzoat oder Azobisisobutyronitril. Das monomere Maleinimid wird zuvor durch stöchiometrischen Umsatz von Maleinsäureanhydrid und dem entsprechenden Amin bei 120 -150 °C mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie etwa Toluol oder Xylol als Schleppmittel und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator erhalten. Der Fortschritt der Reaction kann über die Säurezahl bestimmt werden.

Zu dieser Lösung gibt man dann das α -Olefin sowie den radikalischen Katalysator und polymerisiert

durch Erhitzen auf ungefähr 100-140 °C. Man kann diese Polymerisation aber auch ohne Lösungsmittel in der Schmelze durchführen, wobei man vor der Polymerisation das Lösemittel abdestilliert, das für die Herstellung des N-Alkylmaleinsäureimids benötigt wurde. Die mittlere Molmasse aller drei Copolymeren beträgt etwa 1000 bis 10000 g mol⁻¹. Das Mischungsverhältnis der Polymeren (A₁) bzw. (A₂) zu (B) beträgt 100:1 bis 1:1, vorzugsweise 10:1 bis 6:1 Gewichtsteile.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen werden durch einfaches Vermischen der einzelnen Komponenten hergestellt.

Die beschriebenen Polymermischungen zeichnen sich aus durch eine sehr breite Wirksamkeit und ermöglichen auch eine Verbesserung der Kälteeigenschaften bei den eingangs genannten Problemölen.

Polymermischungen werden den Erdöldestillaten in Mengen von ca. 10 bis 500 ppm zugegeben.

I. Herstellung der N-Alkylmaleinimide

15

Beispiel 1

In einem 1-Liter-4-Halskolben mit Rührer, Innenthermometer und Wasserabscheider werden 98 g (1 mol) Maleinsäureanhydrid und 0,35 g p-Toluolsulfonsäure in 100 g Toluol bei 50 °C gelöst. Dazu tropft man 20 101 g (1 mol) n-Hexylamin so langsam zu, daß die Temperatur zwischen 80 °C und 90 °C gehalten werden kann. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird die Innentemperatur auf 120 °C erhöht. Im Verlauf von 6 h werden insgesamt 8 bis 12 g Wasser ausgekreist. Die Innentemperatur liegt dabei anfangs bei 120 °C zum Schluß bei 140 °C. Man erhält eine hellbraune Lösung mit der Säurezahl 20.

25

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 werden zu 98 g (1 Mol) Maleinsäureanhydrid 325 g (1 Mol) aufgeschmolzenes Docosylamin gegeben. Man erhält nach diesem Verfahren eine braune Paste mit der Säurezahl 50.

30

Beispiel 3

Analog zum Beispiel 1 werden zu 98 g (1 Mol) Maleinsäureanhydrid 270 g (1 Mol) aufgeschmolzenes Stearylamin gegeben. Man erhält nach diesem Verfahren eine braune Paste mit der Säurezahl 30.

II. Herstellung des N-Alkylmaleinimid/α-Olefin-Copolymers

40

Beispiel 1

In einem 1-Liter-4-Halskolben, ausgestattet mit wandgängigem Rührer, Rückflußkühler, Kontaktthermometer und Tropftrichter werden 200 g der nach I.1 hergestellten Lösung zusammen mit 200 g Hexen -(1) vorgelegt. Man erwärmt das Gemisch auf 100 °C und tropft über 20 Min. eine Lösung von 2 g AIBN (Azobisisobutyronitril) in 40 g Toluol zu. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h bei 120 °C gehalten.

50

Beispiel 2

Nach der in Beispiel II.1 angegebenen Vorschrift werden 200 g der nach Beispiel I.2 hergestellten Lösung mit 200 g eines Gemisches aus C₂₀-, C₂₂- und C₂₄-α-Olefin vorgelegt und auf 120 °C erwärmt. Man tropft über 20 Min. eine Mischung von 2 g t-Butylbenzoylperoxid in 40 g Toluol zu und hält danach noch 2 h bei 140 °C.

55

Beispiel 3

200 g des von Toluol befreiten Imids nach Beispiel I.2, werden zusammen mit 200 g Octadecen-(1) auf 120 °C gebracht. Dazu gibt man in kl in n Portion n 2 g t-Butylbenzylperoxid. Nach Abklingen der exothermen Reaktion erhält man ein rotbraunes Copolymer.

Der K-Wert (25 °C/5 % in Toluol) liegt in allen Fällen zwischen 10 und 15.

5

Beispiel 4

Nach der in Beispiel II.1. angegebene Vorschrift werden 200 g der nach Beispiel I.3 hergestellten Lösung mit 200 g C₁₈-α-Olefin (Octadecen) vorgelegt und auf 120 °C erhitzt. Man tropft über 20 Min. eine Mischung von 2 g AIBN in 40 g Toluol zu und hält danach noch 2 Stunden bei 120 °C

Anwendungsbeispiele

15

Als standardisierte Prüfmethode hat sich der CFPP-Test (Cold Filter Plugging Point) bewährt. Dabei bezeichnet der CFPP (bestimmt nach DIN 51428) den Grenzwert der Filtrierbarkeit.

Alle Messungen wurden am CFPP-Gerät MC 840-D6 der Fa. Herzog ausgeführt.

Es wurden folgende Polymere getestet:

20

A: Mischung aus 6 Gew.-Teilen eines Ethylen-Vinylacetat Copolymers, Gehalt an Vinylacetat 26,5 Gew.-%; Molmasse 1000-4000 g mol⁻¹ und 1 Gew.-Teil eines Copolymers aus 50 Gew.-% 1-Octadecen und 50 Gew.-% N-Stearylmaleinsäureimid.

B: Mischung aus 10 Gew.-Teilen des Ethylen-Vinylacetat Copolymers wie unter A und 1 Teil des Octadecen/Stearylmaleinsäureimids wie unter A.

25

C: Mischung aus 6 Gew.-Teilen eines Terpolymers aus 60 Gew.-% Ethylen, 26 Gew.-% Vinylacetat und 5 Gew.-% Di-isobutylen sowie 1 Gew.-Teil eines Copolymers aus 50 Gew.-% 1-Octadecen und 50 Gew.-% N-Stearylmaleinsäureimid.

D: Ethylen-Vinylacetat Copolymer wie unter A. Gehalt an Vinylacetat 26,5 Gew.-%

E: Terpolymer wie unter C angegeben; 69 % Ethylen, 26 % Vinylacetat und 5 % Di-isobutylen.

30

F: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Gehalt von 26,4 Gew.-% und einem Feststoffgehalt von 57,3 Gew.-%.

G: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 50 Gew.-% Feststoff-Gehalt.

H: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetat-Gehalt von 26,4 Gew.-% und einem Feststoffgehalt von 65,7 Gew.-%.

35

I: Ethylen-Vinylpropionat-Copolymer

J: Ethylen-Vinylacetate-2-Olefin-Terpolymer, abgemischt mit Wachsoxidaten.

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Resultate zeigen deutlich, daß mit den erfindungsgemäßen Polymermischungen die besten Ergebnisse in Bezug auf die Fleißfähigkeit von Mineralöldestillaten in der Kälte erhalten werden.

45

50

55

TABELLE

CFPP-Anspruchverhalten												
	Mitteldest.	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	Dosierung (ppm)
5	Heizöl CFPP: -1 °C S.B.: 165 °C S.E.: 381 °C	-15	-19	-3	-5	0				-1	150	
10	Gasöl CP: +2 °C CFPP: -2 °C	-18	-17	-15	-8	-7	-8	-9		-9	600	
15	Gasöl CP: +2 °C CFPP: -4 °C	-20	-20	-18	-6	-7		-10		-7	600	
20	Heizöl CP: +4 °C CFPP: +2 °C	-15	-13	-15	-11	-3			-13	-4	300	
25	Dieselkraftstoff CP: +4 °C CFPP: 0 °C S.B.: 168 °C S.E.: 400 °C	-14	-14	-11	-3	-2				-1	300	
30	Gasöl CP: +10 °C CFPP: +8 °C	-7	-6	-3	+7	+7	+6			+6	1000	
35	Heizöl CP: +5 °C CFPP	-8	-11	+2 -10	-6	+2 +1				+2	100 500	
40	Gasöl CP: -1 °C CFPP: -4 °C	-15	-15	-14	-6	-7	-14	-11		-7	300	
CP = Cloud Point; CFPP = Cold Filter Plugging Point S.B. = Siedebeginn; SE = Siedeende												

45 Ansprüche

1. Polymermischungen aus einem Copolymer (A_1) aus 10 - 60 Gew.-% Vinylacetat und 40 - 90 Gew.-% Ethylen oder einem Copolymer (A_2) aus 15 - 50 Gew.-% Vinylacetat, 0,5 - 20 Gew.-% C_6 - C_{24} - α -Olefin und 30 - 70 Gew.-% Ethylen und einem Copolymer (B) aus 10 - 90 Gew.-% C_6 - C_{24} - α -Olefin und 10 - 90 Gew.-% N- C_6 - C_{22} -Alkylmaleinsäureimid, wobei das Mischungsverhältnis der Copolymeren (A_1) oder (A_2) zu (B) 100:1 bis 1:1 beträgt.
2. Polymermischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Copolymeren (A_1) oder (A_2) zu (B) 10:1 bis 6:1 beträgt.
3. Polymermischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer (A_1) 15 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und das Copolymer (A_2) 20 bis 30 Gew.-% Vinylacetat sowie 2 bis 5 Gew.-% α -Olefin enthält.
4. Polymermischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer (B) aus 50 Gew.-% α -Olefin und 50 Gew.-% N-Alkylmaleinsäureimid besteht.

5. Verfahren zur Herstellung des Copolymeren (B) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst in einem Lösungsmittel Maleinsäureanhydrid mit einer stöchiometrischen Menge eines C₆-C₂₂-Alkylamins umsetzt und das so erhaltene N-Alkylmaleinsäureimid direkt mit einem C₆-C₂₄- α -Olefin polymerisiert.

5 6. Verwendung der Polymermischungen nach Anspruch 1 als Zusatz bei Mineralöldestillaten zur Verbesserung der Fließfähigkeit.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55